

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

B 01 j  
C 07 c

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 g - 11/00  
12 o - 21

10

11

# Offenlegungsschrift 1442 590

21

Aktenzeichen: P 14 42 590.2 (B 81 979)

22

Anmeldetag: 18. Mai 1965

43

Offenlegungstag: 31. Oktober 1968

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Vanadium- und Titan-haltiger Oxydationskatalysator

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Friedrichsen, Dr. Wilhelm, 6700 Ludwigshafen;  
Göhre, Dr. Otto, 6901 Wilhelmsfeld

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 29. 1. 1968

ORIGINAL INSPECTED

Unser Zeichen: O.Z. 23 651 Wbg/Ge

Ludwigshafen am Rhein, 17. Mai 1965

Vanadium- und Titan-haltiger Oxydationskatalysator

Für die Oxydation aromatischer und ungesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe zu Carbonsäuren ist bereits eine Vielzahl von Katalysatoren vorgeschlagen worden. Fast alle Katalysatoren enthalten Vanadiumverbindungen als aktiven Bestandteil, daneben aktivierend wirkende Zusätze von Metalloxyden, wie Zink-, Cer-, Chrom-, Titan-, Bor-, Zirkonium-, Wismut-, Wolfram-, Blei- und Kobaltoxyd oder auch Silber-, Kupfer-, Nickel- oder Phosphorverbindungen. Auch Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen sind als Zusatzstoffe verwendet worden.

Keiner der beschriebenen Katalysatoren befriedigt jedoch bei der technischen Durchführung der Oxydationsreaktionen vollständig. Meist sind die Ausbeuten nicht befriedigend, insbesondere bei hohem Umsatz des Ausgangsstoffs. Vielfach erlaubt der Katalysator nur geringe Durchsätze. Auch die Lebensdauer der Katalysatoren ist häufig unbefriedigend.

Es wurde nun gefunden, daß ein Vanadium- und Titan-haltiger Katalysator für die Oxydation aromatischer und ungesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe zu Carbonsäuren besonders gut geeignet ist, bei dem ein inerter, nicht poröser Träger in einer Schichtdicke von 0,02 bis 2 mm, insbesondere 0,05 bis 1 mm mit einer porösen Masse be-

schichtet ist, die 1 bis 15 Gew.% Vanadinpentoxyd und 85 bis 99 Gew.% Titandioxyd enthält, wobei der Katalysator einen Gehalt an Vanadinpentoxyd von weniger als 3 Gew.% aufweist.

Der neue Katalysator ermöglicht die Oxydation der Kohlenwasserstoffe zu Carbonsäuren in besonders hohen Ausbeuten. Insbesondere ist der Anteil an Nebenprodukten gering, die aus einer zu weit gehenden Oxydationsreaktion (Verbrennung) resultieren. Die ausgezeichneten Ausbeuten lassen sich auch dann erzielen, wenn der Ausgangsstoff praktisch vollständig umgesetzt wird. Der Katalysator erlaubt besonders hohe Durchsätze und zeigt auch nach sehr langen Betriebszeiten praktisch keine Einbuße an Aktivität. Vielfach steigt sogar bei längerem Betrieb die Ausbeute um beispielsweise 2 bis 5 % weiter an.

Der Katalysator ist für eine Vielzahl der bekannten Oxydationsreaktionen von aromatischen und ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren geeignet, beispielsweise für die Herstellung von Essigsäure aus Propylen, von Maleinsäure aus Butadien, Buten-(1), Buten-(2) oder Benzol und für die Oxydation von Naphthalin zu Phthalsäure. Ferner lassen sich methylsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe in die entsprechenden aromatischen Carbonsäuren überführen, wie Toluol in Benzoesäure, Methylnaphthaline in Naphthoesäuren. Besonders gute Ergebnisse werden bei der Oxydation von o-Xylol zu Phthalsäure erzielt. Der Katalysator ist hoch belastbar und ergibt z.B. bei der Herstellung von Phthalsäureanhydrid selbst bei einer 10 000fachen Raumerneuerung noch eine Gewichtsausbeute von über 100 %.

Als nicht poröse Katalysatorträger werden inerte Materialien mit einer Oberfläche von vorzugsweise weniger als 3 m<sup>2</sup>/g, vorteilhaft 0,5 bis 2 m<sup>2</sup>/g verwendet, wie Quarz, Kieselsäure, insbesondere Porzellan,

geschmolzenes Aluminiumoxyd, Siliciumcarbid und geschmolzene oder gesinterte Silikate, z.B. Aluminium-, Magnesium-, Zink- oder Zirkonsilikat. Sowohl synthetische als auch natürliche Materialien sind verwendbar. Der Katalysatorträger wird zweckmäßig in einer mittleren Korngröße zwischen 2 und 10 mm Durchmesser verwendet, vorteilhaft in Form von Kugeln, Pillen oder Kegeln.

Mitunter ist es auch vorteilhaft, glatte Oberflächen der Träger vor ihrer Verwendung durch Anätzen, z.B. mit Flußsäure, Fluorwasserstoff, Ammonfluoridlösung, geringfügig aufzurauen, um die Haftfestigkeit der aktiven Masse zu erhöhen.

Die poröse, als Katalysatorbeschichtung verwendete Masse, die in trockenem Zustand 1 bis 15 Gew.% Vanadinpentoxyd und 85 bis 99 Gew.% Titandioxyd enthalten soll, wird in üblicher Weise bereitet. Hierzu tränkt man beispielsweise feinverteiltes Titandioxyd mit der Lösung einer Vanadinverbindung in Wasser oder in einem organischen Lösungsmittel, wie Formamid oder Alkohol, und stellt einen Brei von etwa honigartiger Konsistenz her.

Die Beschichtung des Trägers mit der aktiven Masse erfolgt ebenfalls in üblicher Weise, beispielsweise in einer Dragiertrommel bei allmählicher Zugabe des Breis, zweckmäßig unter gleichzeitiger Trocknung mit Heißluft. Die Beschichtung kann auch in der Weise erfolgen, daß Träger, feinverteiltes Titandioxyd und Vanadinverbindung zusammen mit einer schmelzbaren organischen Substanz oberhalb des Schmelzpunkts dieser organischen Substanz in einer Dragiertrommel vermischt werden. Zweckmäßig arbeitet man hierbei im Temperaturbereich zwischen 80 und 150°C. Man verwendet die aktive Masse in einer Menge, die er-

forderlich ist, um den Träger mit einer Schichtdicke von 0,02 bis 2 mm, insbesondere 0,05 bis 1 mm zu umhüllen, wobei der fertige Katalysator 0,05 bis 3, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.%, insbesondere 0,1 bis 1 Gew.% Vanadinpentoxyd enthalten soll. Zur Verfestigung der Beschichtung ist es zweckmäßig den Katalysator einige Zeit, etwa 1/2 bis 10 Stunden in einem Luftstrom auf höhere Temperatur, etwa 200 bis 600°C, zu erhitzen, bis mitverwendete organische Substanzen verbrannt sind.

Die Katalysatormasse kann auch neben Vanadin und Titan geringe Mengen an Silber, Kobalt, Nickel, Molybdän oder/und Wolfram enthalten.

Die Durchführung der Oxydationsreaktionen erfolgt in üblicher Weise, d.h. in der Gasphase unter Verwendung von Sauerstoff enthaltenden Gasen oder Sauerstoff, normalem, vermindertem oder erhöhtem Druck, bei Temperaturen etwa zwischen 250 und 600°C.

#### Beispiel 1

Zu einer Lösung von 28 g Vanadyloxalat in einer Mischung aus 30 g Formamid und 60 g Wasser werden 188 g feinteiliges Titandioxyd gegeben und zu einem Brei verrührt. In einer Dragiertrommel wird zu 1 200 ccm unglasierter Porzellankugeln mit einem Durchmesser von 5 mm allmählich der Brei zugegeben unter gleichzeitigem Einleiten von Heißluft, bis die Schichtdicke 0,09 mm beträgt. Danach werden die mit der Masse überzogenen Kugeln bei 250°C 2 Stunden gemuffelt. Der fertige Katalysator enthält 3,2 % aktive Masse, der Gehalt an Vanadinpentoxyd beträgt 0,19 %.

1442590

1 100 ccm des so hergestellten Katalysators werden in ein senkrecht stehendes Rohr von 25 mm lichter Weite gefüllt, das durch ein Salzbad geheizt wird. Die Füllhöhe beträgt 2,50 m. Über diese Katalysatorschicht werden stündlich 140 g 98%iges o-Xylol in dampfförmigem Zustand in Mischung mit 3 500 l Luft bei 400°C geleitet. Es werden stündlich neben 9,2 g Maleinsäureanhydrid 154,4 g Phthalsäureanhydrid erhalten. Auf reines o-Xylol berechnet, beträgt die Gewichtsausbeute an Phthalsäureanhydrid 112,5 %. Die theoretische Ausbeute ist 80,5 %.

### Beispiel 2

Geschmolzenes Aluminiumsilikat wird auf eine Körnung von 0,2 bis 0,5 mm zerkleinert. Die Körner werden zu Kugeln geformt und gesintert, so daß eine porenfreie Oberfläche entsteht. Der Durchmesser der Kugeln beträgt 6,5 mm.

16 g Vanadyloxalat werden bei 120°C in 30 ccm Formamid gelöst. Diese Lösung wird mit 106 g Anatas zu einem dicken Brei angerührt. Dieser wird auf eine Platte in einer Stärke von annähernd 0,5 mm gestrichen. Auf dieser Platte werden 290 g (300 ccm) der angegebenen Kugeln leicht gerollt, so daß die Oberfläche der Kugeln mit der aktiven Masse überzogen werden. Die Kugeln werden dann getrocknet und bei 250°C gemuffelt. Die Schichtdicke der aktiven Masse beträgt 0,2 mm. Der fertige Katalysator enthält 8,8 % aktive Masse, der Gehalt an Vanadinpentoxyd beträgt 0,53 %.

Die so hergestellten Kugeln werden in ein 80 cm langes Rohr mit einem inneren Durchmesser von 25 mm eingefüllt. Das Rohr wird durch ein Salzbad beheizt. Bei einer Temperatur von 390°C werden stündlich

1442500

42 g 98%iges o-Xylol in dampfförmigem Zustand zusammen mit 1 000 l Luft über den Katalysator geleitet. Es werden stündlich neben 2,7 g Maleinsäureanhydrid 46,2 g Phthalsäureanhydrid erhalten. Auf reines o-Xylol berechnet, beträgt die Gewichtsausbeute an Phthalsäureanhydrid 111,3 %. Die theoretische Ausbeute ist 79,8 %.

### Beispiel 3

Man verwendet 2 000 g Magnesiumsilikat-Kugeln, die ein Schüttgewicht von 1,51 g/ccm, einen Durchmesser von 6,6 mm besitzen und die zur besseren Haftung der aktiven Schicht vorher etwa 3 Minuten bei Raumtemperatur mit konz. Flußsäure angeätzt werden. Die Kugeln, die sich in einer beheizten Dragiertrommel befinden, werden solange mit einem Brei aus 32 g Vanadyloxalat, 50 g Formamid, 60 g Wasser und 212 g Titandioxyd überzogen, bis die Schichtdicke 0,1 mm beträgt. Die mit 96 g aktiver Masse überzogenen Kugeln werden bei 400°C 2 Stunden gemuffelt. Der fertige Kontakt enthält 4,6 % aktive Masse und 0,28 % Vanadinpentoxyd.

In einem Rohr wie im Beispiel 1 werden bei 380°C stündlich über 1 170 ccm des so hergestellten Kontaktes 4 000 l Luft und 164 98%iges o-Xylol geleitet. Neben 9,6 g Maleinsäureanhydrid werden stündlich 179,9 g Phthalsäureanhydrid erhalten. Die Gewichtsausbeute beträgt, auf reines o-Xylol berechnet, 111,8 %. Die theoretische Ausbeute ist 80 %.

BAD ORIGINAL

COPY

- 7 -

809806/0786

1442590

Patentanspruch

Vanadium- und Titan-haltiger Katalysator für die Oxydation aromatische und ungesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe zu Carbonsäuren, gekennzeichnet durch einen inerten, nicht porösen Träger, der in einer Schichtdicke von 0,02 bis 2 mm, insbesondere 0,05 bis 1 mm mit einer porösen Masse beschichtet ist, die 1 bis 15 Gew.% Vanadin-pentoxyd und 85 bis 99 Gew.% Titandioxyd enthält, wobei der Katalysator einen Gehalt an Vanadinpentoxyd von weniger als 3 Gew.% aufweist.

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG

COPY

809806/0786